

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-223403

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.CI.

H01L 41/09  
 H01L 21/316  
 H01L 27/04  
 H01L 21/822  
 H01L 27/10  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242  
 H01L 29/84  
 H01L 41/08  
 H01L 41/18  
 H01L 41/24  
 // C23C 14/08

(21)Application number : 2000-030043

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.2000

(72)Inventor : UEDA MICHIHITO  
IIJIMA KENJI

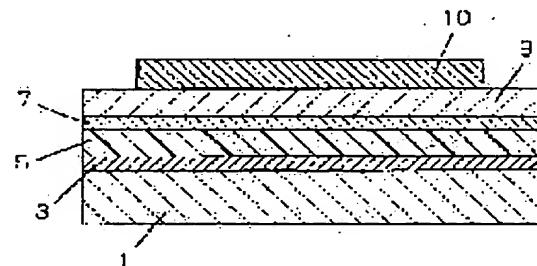
## (54) FERROELECTRIC SUBSTANCE THIN FILM, ITS FORMING METHOD AND FERROELECTRIC SUBSTANCE THIN FILM ELEMENT USING THE THIN FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve a problem wherein crystallization is unstable and a perovskite structure from which characteristic can be obtained is not obtained when a PZT thin film as a ferroelectric substance thin film is formed just above Pt.

**SOLUTION:** Material wherein perovskite can be obtained on Pt at a comparatively low temperature of about 600° C is used as an orientation control layer on a Pt electrode. As material which is not perovskite, material having oxygen octahedron structure also is used, and PZT can be stably made a perovskite structure. Especially in this case, by performing oxidation treatment after these thin films are formed of non-oxide (metal state), the dense orientation control layer can be formed, and superior characteristic of the ferroelectric substance film can be stably obtained.

- 1 基板
- 2 范成体
- 3 第1の電極
- 7 配向制御層
- 9 強化電極薄膜
- 10 第2の電極



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-223403

(P2001-223403A)

(43)公開日 平成13年8月17日(2001.8.17)

(51)Int.Cl.

H 01 L 41/09  
21/316  
27/04  
21/822  
27/10

識別記号

4 5 1

F I

H 01 L 21/316  
27/10  
29/84  
C 23 C 14/08  
H 01 L 41/08

マーク\*(参考)

Y 4 K 0 2 9  
4 S 1 4 M 1 1 2  
Z 5 F 0 3 8  
K 5 F 0 5 8  
J 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-30043(P2000-30043)

(71)出願人

000003821  
松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 上田 路人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(73)発明者 飯島 寛二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

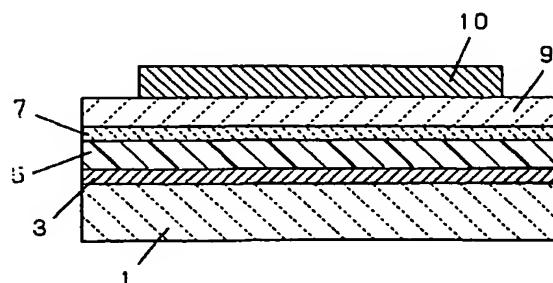
(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜およびその形成方法とこれを用いた強誘電体薄膜素子

## (57)【要約】

【課題】 Pt直上へ強誘電体薄膜であるPZT薄膜を形成する場合には、結晶化が不安定であり特性の得られるペロブスカイト構造が得られなくなるという課題を有していた。

【解決手段】 Pt電極上へ配向制御層として、比較的低温の600°C前後でもPt上にペロブスカイトが得られる材料を配向制御層として用いる。また、非ペロブスカイト材料としては、酸素八面体構造を有する材料によってもPZTを安定にペロブスカイト構造とすることが可能である。特にこの場合、非酸化物（金属状態）でこれらの薄膜を形成した後に酸化処理を施すことで緻密な配向制御層を形成することができ、強誘電体薄膜の良好な特性を安定に得ることが可能であった。

- 1 基板
- 3 純錆体
- 5 第1の電極
- 7 配向制御層
- 9 強誘電体薄膜
- 10 第2の電極



(2) 001-223403 (P2001-223403A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】第1の電極と、前記第1の電極上に設けられた配向制御層と、前記配向制御層上に設けられた強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に設けられた第2の電極とを具備することを特徴とする強誘電体薄膜。

【請求項2】前記第1の電極が白金(Pt)であることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜。

【請求項3】前記強誘電体薄膜がPb、Zr、Tiの群からなる元素のうち少なくとも1つ以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜。

【請求項4】前記強誘電体薄膜が、少なくともPb、Zr、Tiの3元素を含むことを特徴とする請求項3に記載の強誘電体薄膜。

【請求項5】前記強誘電体薄膜が、チタン酸ジルコニア鉛(Pb<sub>2</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とすることを特徴とする請求項2に記載の強誘電体薄膜。

【請求項6】前記強誘電体薄膜の形成温度が650°C以下であることを特徴とする請求項5に記載の強誘電体薄膜。

【請求項7】前記強誘電体薄膜のxの値が0.4以上0.7以下であることを特徴とする請求項5に記載の強誘電体薄膜。

【請求項8】前記強誘電体薄膜のxの値が0.5以上0.54以下であることを特徴とする請求項6に記載の強誘電体薄膜。

【請求項9】前記配向制御層を構成する材料を結晶構造に酸素八面体構造を有する材料とし、その上に請求項3に記載の強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項10】前記配向制御層が、ペロブスカイト構造の材料からなることを特徴とする請求項9に記載の強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項11】前記配向制御層が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸鉛、チタン酸鉛・ランタン、チタン酸ビスマス、タンタル酸ストロンチウム・ビスマス、ルテニウム酸ストロンチウムのいずれかであることを特徴とする請求項10に記載の強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項12】前記配向制御層が、二酸化チタン、二酸化ルテニウム、二酸化タンタル、二酸化タングステン、二酸化クロム、二酸化ゲルマニウム、二酸化イリジウム、β-二酸化マンガン、二酸化モリブデン、二酸化ニオブ、二酸化オスミウム、二酸化鉛、二酸化スズ、二酸化テルルのいずれかであることを特徴とする請求項9に記載の強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項13】前記配向制御層を構成する金属元素を堆積した後に酸化せしめることで前記配向制御層を形成することを特徴とする請求項12に記載の強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項14】基板と、前記基板に少なくとも1点以上

を支持された梁と、前記梁上に形成された請求項1に記載の強誘電体薄膜と、前記第1の電極と前記第2の電極にそれぞれ接続された複数の配線と、前記複数の配線の間の電位差を検出する電位差検出手段とからなる構造を有する強誘電体薄膜素子。

【請求項15】前記配向制御層により前記強誘電体薄膜の配向性が(111)面に優先的に配向され、且つ前記強誘電体薄膜を構成する材料がチタン酸ジルコニア鉛であって且つZr/(Zr+Ti)比が0.52から0.7の間であることを特徴とする請求項14に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項16】前記強誘電体薄膜を構成する材料がチタン酸ジルコニア鉛であって且つZr/(Zr+Ti)比が0.52から0.54の間であることを特徴とする請求項15に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項17】強誘電体薄膜が、請求項10に記載の強誘電体薄膜の形成方法により形成されたことを特徴とする請求項15に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項18】強誘電体薄膜が、請求項12に記載の強誘電体薄膜の形成方法により形成されたことを特徴とする請求項15に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項19】基板と、前記基板に少なくとも1点以上を支持された梁と、前記梁上に形成された請求項1に記載の強誘電体薄膜と、前記第1の電極と前記第2の電極にそれぞれ接続された複数の配線と、前記複数の配線の間に電位差を発生する電圧印加手段とからなる構造を有する強誘電体薄膜素子。

【請求項20】前記配向制御層により前記強誘電体薄膜の配向性が少なくとも(100)面配向を有するように制御され、且つ前記強誘電体薄膜を構成する材料がチタン酸ジルコニア鉛であって且つZr/(Zr+Ti)比が0.4から0.52の間であることを特徴とする請求項19に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項21】前記強誘電体薄膜を構成する材料がチタン酸ジルコニア鉛であって且つZr/(Zr+Ti)比が0.5から0.52の間であることを特徴とする請求項19に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項22】強誘電体薄膜が、請求項10に記載の強誘電体薄膜の形成方法により形成されたことを特徴とする請求項19に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項23】強誘電体薄膜が、請求項12に記載の強誘電体薄膜の形成方法により形成されたことを特徴とする請求項19に記載の強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電性や強誘電性といった材料特性について広く用いられる強誘電体薄膜及びその形成方法と、これを用いた強誘電体薄膜素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強誘電体材料はその特異な材料特性に対

## (3) 001-223403 (P2001-223403A)

して数多くの商品への適用がなされている材料である。  
【0003】例えば、高い誘電率を利用すべくコンデンサやDRAMへの適用、残留分極を利用すべく不揮発半導体メモリーへの適用、圧電性を利用すべくアクチュエータや加速度センサへの適用、とその適用範囲は幅広い。

【0004】中でもチタン酸ジルコニア鉛(以下、PZT)はいずれの特性も高い特性を有する材料である。

【0005】特に、圧電性については、非常に高い電気機械結合係数を有することから、アクチュエータや加速度センサへの商品実現には不可欠の材料となっている。

【0006】しかしながら、従来、商品化された圧電素子の多くは、PZTセラミクスを研磨して薄くしたものを持りつけて作成しているものが多く、製造プロセスの煩雑さのみならずコスト面でも改善が必要なものであった。これに対し、近年進展目覚ましい、スパッタ法やCVD法、ゾル・ゲル法などによる薄膜形成技術により大面積にPZT薄膜を形成し、圧電素子を形成しようとする動きがある。しかし、いずれも未だ良好な特性が得られるのはマグネシア単結晶上に形成したものであり、マグネシア単結晶が非常に高価なことが圧電素子のコスト低減に大きな課題となっている。

【0007】このような背景のもと、安価なSi基板上にPZTを形成することで大幅なコスト削減を目指すアプローチが盛んになってきた。しかしながら、強誘電体薄膜の圧電特性が、その配向性で大きく左右されるにも関わらず、Si上では配向性制御が困難であるという課題を有している。

【0008】このようなPZTの配向制御に関する従来技術例としては、特開平7-142600号公報に記載の「薄膜の形成方法」が挙げられる。

【0009】図10は従来技術例の強誘電体薄膜素子の構成を示す断面図である。図10において110は試料であり、シリコンウエハーである。このシリコンウエハー110上に熱酸化法によって例えば100nmのSiO<sub>2</sub>膜112を形成する。更に、SiO<sub>2</sub>膜112上にマグネットロンスパッタ法を用いて約70nm程度の白金薄膜114を形成する。116は配向性制御層であり、従来技術例ではCVD法で形成したBaTiO<sub>3</sub>(以下BTO)としている。118はPZT層であるが、従来技術例ではPbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>(PZT)のxの組成をx=0として、PbTiO<sub>3</sub>(以下PTO)について実験を行っている。

【0010】従来技術例では白金薄膜114上へ直接PTOを形成すると配向がランダムになるのに対し、白金薄膜114上へBTOを形成すると(111)単一配向になる上、このBTOを配向制御層116としてさらにPTOを形成するとPTOが(111)単一配向になることを示している。

【0011】これらの実験結果から、従来技術例ではPZTでも同様の効果が得られるとしている。また、配向性制御層を構成する材料としては、Ptと格子定数が近いものが有効と予想している。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術に記載されているPTOはPt上で容易に結晶化してペロブスカイト構造を形成する材料であるのに対し、PZTはペロブスカイト構造形成は不安定であり、配向性の議論以前にペロブスカイト形成が難しい。従って、配向制御はPTOの配向制御の延長で決定できるものではない。また、配向性制御層116の候補として挙げられた材料群も、格子定数が近ければ同様に作用するという傍証がなく、根拠に乏しい。

【0013】図11には、本発明者らが実験を行った、Pt直上へPZTを形成した際にペロブスカイト構造が得られなかった場合の膜のX線回折分析結果を示している。なお、PZTの形成にはRFマグネットロンスパッタ法を用い、ターゲットとしてZr:Ti比が1:1のPZTを使用した。スパッタ条件はスパッタガスであるArと酸化ガスである酸素の流量比を9:1とし、スパッタ圧力を10mTorr(1Torr=1.33322×10<sup>2</sup>Pa)、投入RFパワーを100Wとして成膜を実施した。同様の条件においてPt直上にペロブスカイトが形成できる場合もあるが、同一条件であってもペロブスカイト構造が得られないことがあることはよく知られた事実である。このように構造が安定しない理由については現在のところ不明である。しかしながら、PZTの結晶化温度がPTOなどに比して高いことと、一方で成膜温度を上げると特に650°C以上でPZTからの鉛抜けが顕著になること、PZTの成分であるZrがPZTを形成する前にZrO<sub>2</sub>を形成しやすく、これによって成長機構が変化するために、結晶成長が不安定であるためであると推察される。

【0014】図11に示したPZTは組成分析の結果からは化学量論的組成が得られているにも関わらず、ペロブスカイトが得られず、2θ=29度付近にバイロクロア相であるPb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の(222)面のピークが見られる。

【0015】以上のように、従来技術例ではPTOの技術の延長として、Pt直上では配向がランダムなPZTが得られることに対して配向制御層による配向制御を目的としているが、配向性の議論の前に結晶化が困難である。

【0016】また従来技術例では配向制御の重要性には触れているものの、得られた(111)配向が材料特性上、有利であるか否かについては言及されておらず、産業上の用途に対する具体的な目標が不明で、現象の開示にとどまっていた。

## 【0017】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、本発明の第1の発明の強誘電体薄膜は、第1の電極と、第1の電極上に設けられた配向制御層と、配向制御層上に設けられた強誘電体薄膜と、強誘電体薄膜上に設けられた第2の電極とを具備することを特徴とする。

【0018】また、本発明の第2の発明の強誘電体薄膜の形成方法は、配向制御層として酸素八面体構造を有す

!(4) 001-223403 (P2001-223403A)

る材料として、特に、二酸化チタン、二酸化ルテニウム、二酸化タンタル、二酸化タンゲステン、二酸化クロム、二酸化ゲルマニウム、二酸化イリジウム、 $\beta$ -二酸化マンガン、二酸化モリブデン、二酸化ニオブ、二酸化オスミウム、二酸化鉛、二酸化スズ、二酸化テルルのいずれかを適用することを特徴とする。

【0019】また、本発明の第3の発明の強誘電体薄膜の形成方法は、第2の発明の強誘電体薄膜の形成方法において、特に配向制御層を構成する金属元素を堆積した後に酸化せしめることで配向制御層を形成することを特徴とする。

【0020】また、本発明の第4の発明の強誘電体薄膜素子は、基板と、基板に少なくとも1点以上を支持された梁と、梁上に形成された第1の発明の強誘電体薄膜と、第1の電極と第2の電極にそれぞれ接続された複数の配線と、これら複数の配線の間に電位差を検出する電位差検出手段とからなる構造を有する。

【0021】また、本発明の第5の発明の強誘電体薄膜素子は、基板と、基板に少なくとも1点以上を支持された梁と、梁上に形成された第1の発明の強誘電体薄膜と、第1の電極と第2の電極にそれぞれ接続された複数の配線と、これら複数の配線の間に電位差を発生する電圧印加手段とからなる構造を有する。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】(実施の形態1) 図1には本実施の形態1の強誘電体薄膜の断面構造を示している。

【0023】図1において1は基板であり、本実施の形態1では(100)面のSiウェハである。3は絶縁体であり、本実施の形態1では例えばSiを酸素雰囲気中で熱処理して形成した酸化シリコン膜であり、厚さは400nmである。5は第1の電極であり、本実施の形態1では例えばスパッタ法により形成した膜厚50nmのPtである。なお、絶縁体3である酸化シリコンと第1の電極5であるPtは密着性が弱いため、その間に図示しない密着層として厚さ5nmのTi層を先に堆積している。7は配向制御層である。9は強誘電体薄膜であり、例えば本実施の形態1ではZr:Ti比が0.52:0.48のPZT薄膜からなる。10は第2の電極であり、例えば本実施の形態1では厚さ100nmのPt薄膜からなる。

【0024】以上の構造を有する強誘電体薄膜の製造方法を説明する。

【0025】(a) Siウェハを900°Cで30分、バイロ酸化し、厚さ400nmの酸化シリコンを形成して絶縁体3を形成する。

【0026】(b)スパッタ法により例えばTiをターゲットとし、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスAr、基板温度=室温の条件下で5秒間スパッタを実施することで図示しない密着層を形成した後、スパッタ法により例えばPtをターゲットとし、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスAr、基板温度=500°Cの条件下で50秒間スパッタを実施して、第1の電極5を

形成する。

【0027】(c)後述する成膜条件で配向制御層を形成する。

【0028】(d)例えばスパッタ法により、Zr:Ti比が0.52:0.48のPZT焼結体をターゲットとして、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスArと酸化ガスである酸素の流量比を9:1とし、基板温度=600°Cの条件下で60分間スパッタを実施して強誘電体薄膜9を形成する。

【0029】(e)スパッタ法により例えばPtをターゲットとし、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスAr、基板温度=室温の条件下で100秒間スパッタを実施して、第2の電極10を形成する。

【0030】以上のような形成方法の強誘電体薄膜の結晶性について、以下、配向制御層7の材料及び形成方法との関連について図2、3、4、5を用い、説明する。

【0031】図2は配向制御材料として、PLTをもちいた場合の強誘電体薄膜9であるPZTのX線回折分析結果を示している。なお、PLTの形成条件としては、例えばスパッタ法により、Pb:La比が0.85:0.15のPLT焼結体をターゲットとして、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスArと酸化ガスである酸素の流量比を9:1とし、基板温度=600°Cの条件下で500秒間スパッタを実施してPLT薄膜を50nm堆積し、配向制御層7を形成する。その後、前述のプロセスによりPZTを形成する。この場合のPZTの結晶性は図2に示すとおりで、図1と同条件でPZTを形成したにも関わらず、結晶性の極めて良好なペロブスカイトPZTが得られた。また、配向性は図示しないPLTの配向性と同様であり、(111)のピークが最大で次いで(100)配向が強い配向性を得ることが可能である。

【0032】図3は配向制御材料として、BSTを用いた場合の強誘電体薄膜9であるPZTのX線回折分析結果を示している。なお、配向制御層7のBSTの形成条件としては、例えばスパッタ法により、Ba:Sr比が1:1のBST焼結体をターゲットとして、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、スパッタガスArと酸化ガスである酸素の流量比を9:1とし、基板温度=600°Cの条件下で500秒間スパッタを実施してBST薄膜を50nm堆積し、配向制御層7を形成する。その後、前述のプロセスによりPZTを形成する。この場合のPZTの結晶性は図3に示すとおりで、この場合にも結晶性の極めて良好なペロブスカイトPZTが得られた。また、配向性は図示しないBSTの配向性をそのまま継承し、(111)単一配向膜を得ることが可能であった。

【0033】以上のことから、比較的低温の600°C前後でもPt上にペロブスカイトが得られる材料を配向制御層7として用いることにより、PZTからの鉛抜けが生じない成膜温度である600°Cでもペロブスカイト構造のPZTを安定して得ることが可能であった。また、PZTの配向性は配向制御層7の配向性をそのまま継承するため、配向制御層7配向性を制御することでPZTの配向性を決定するこ

## (5) 001-223403 (P2001-223403A)

とができる。このような配向制御材料としてはBSTやPLTの他にチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、PTO、チタン酸ビスマス、タンタル酸ストロンチウム・ビスマス、導電体材料としてはルテニウム酸ストロンチウムが挙げられる。

【0034】次に図4には配向制御材料として、 $TiO_2$ を用いた場合の強誘電体薄膜9であるPZTのX線回折分析結果を示している。なお、配向制御層7の $TiO_2$ の形成条件としては、例えばスパッタ法により、金属Tiをターゲットとして、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、酸素分圧0%、スパッタガスArにより、基板温度=室温の条件下で15秒間スパッタを実施して $Ti$ 薄膜を1.5nm堆積し、その後のPZT形成の直前に、高温で酸素と触れることにより酸化され $TiO_2$ とすることで配向制御層7を形成する。なお、 $TiO_2$ を得るには酸素ガスを導入した雰囲気下で例えばスパッタ法により金属Tiを用いて膜形成すればよいが、本実施の形態1の $TiO_2$ の形成方法の方がより緻密な $TiO_2$ を得ることが可能であった。これは酸化物薄膜より金属薄膜の方が容易に緻密化できることと、酸化時の体積膨張によりさらに緻密さが増すためである。 $TiO_2$ が緻密でないと、 $TiO_2$ 膜に微小穴が生じ、この部分ではPZTが第1の電極であるPt直上に成長することとなるため、この部分のみペロブスカイトが得られずパイロクロア相となる。結果として得られた強誘電体薄膜は分極特性などの特性が低いだけでなく、パイロクロア相は一般に耐圧が低くリーク電流が大きいため、デバイスへ応用した場合に絶縁性が極端に悪化する。以上のことから、 $TiO_2$ の形成方法としては本実施の形態1では金属Tiとして成膜した後に酸化を実施している。なお、酸化をより安定化するために、金属Ti形成後に酸化炉などで熱処理を施してもよい。特に、 $Ti$ 薄膜が10nm以上と厚い場合には、第1の電極であるPtの粒界へTiが拡散して面荒れが生じてしまう。このようなTiの拡散はTiが酸化されて $TiO_2$ となると安定化され生じないため、Ti膜が厚い場合には酸化炉での熱処理を施した方が平坦なPZT膜を得ることができた。Tiの酸化条件は、例えば酸素100%の大気圧雰囲気下で、550°C、30minとした。

【0035】この場合のPZTの結晶性は図4に示すとおりで、この場合にも結晶性の極めて良好なペロブスカイトPZTが得られた。また、配向性については、若干の(110)ピークが見られるものの、(111)のピークが極めて強いという特徴を示した。 $TiO_2$ の結晶構造はルチル構造を示すことが判明している。PZTの結晶構造であるペロブスカイト構造との類似点として、ルチル構造における酸素原子はTi原子に対し八面体を形成しておりこの酸素配列がPZTのペロブスカイトを安定に形成する機能を有するためである。

【0036】次に同様にPZTの構成元素である $ZrO_2$ の配向制御機能検討結果を図5に示した。配向制御層7の $Zr$ の形成条件としては、例えばスパッタ法により、金属 $Zr$

ターゲットとして、スパッタ圧力10mTorr、RFパワー100W、酸素分圧0%、スパッタガスArにより、基板温度=室温の条件下で30秒間スパッタを実施して $Zr$ 薄膜を3nm堆積し、配向制御層7を形成する。なお、 $Zr$ 薄膜はその後のPZT形成の直前に、高温で酸素と触れることにより酸化され $ZrO_2$ となる。この場合のPZTの結晶性は図5に示すとおりであるが、図4の場合とは異なり、PZTはパイロクロアとなることが判明した。これは $ZrO_2$ の結晶構造がフルオライト構造であり、一方でパイロクロアの結晶構造がこのフルオライト構造と酷似しているため、パイロクロア相となる方がエネルギー的に安定であるためである。また、PZTのペロブスカイト形成がPt直上で不安定な要因もPZT中の $Zr$ が先に $ZrO_2$ を形成するためと判明した。

【0037】以上の結果から、ペロブスカイト以外の酸化物の配向制御機能としては、酸素八面体構造を有する材料が有効であり、 $TiO_2$ 以外の材料としては二酸化ルテニウム、二酸化タンタル、二酸化タンゲスタン、二酸化クロム、二酸化ゲルマニウム、二酸化イリジウム、 $\beta$ -二酸化マンガン、二酸化モリブデン、二酸化ニオブ、二酸化オスミウム、二酸化鉛、二酸化スズ、二酸化テルルなども同様に機能する。

【0038】以上、本実施の形態1の強誘電体薄膜及びその形成方法では、Pt第1の電極上へ配向制御層として、比較的の低温の600°C前後でもPt上にペロブスカイトが得られる材料を配向制御層として用いることにより、ペロブスカイトPZTを安定して得ることが可能であった。また、PZTの配向性は配向制御層の配向性をそのまま継承するため、配向制御層の配向を制御することでPZTの配向性を決定することができる。

【0039】また、非ペロブスカイト材料であっても、酸素八面体構造を有する材料を配向制御層として用いることによって、PZTを安定にペロブスカイト構造とすることが可能であった。特に、この場合、非酸化物（金属状態）でこれらの薄膜を形成した後に酸化処理を施すことで緻密な配向制御層を形成することができ、強誘電体薄膜の良好な特性を安定に得ることが可能であった。

【0040】（実施の形態2）図6は本実施の形態2の強誘電体薄膜素子の基本的な構造を示したものである。

【0041】なお、本実施の形態2では強誘電体薄膜素子の例として、強誘電体薄膜素子として特に加速度センサについて記述する。

【0042】図6において、61は強誘電体薄膜素子である。62は基板であり、本実施の形態2ではSiウェハである。63a,bは絶縁体であり、本実施の形態では例えばSiを酸素雰囲気中で熱処理して形成した厚さ1μmの酸化シリコン膜に、例えば減圧化学気相成長法(LPCVD法)により形成した厚さ200nmの窒化シリコンを堆積した構造を有する。なお、酸化シリコン膜及び窒化シリコンは基板62の上面だけでなく裏面にも形成され、絶縁体63a,63b

## (6) 001-223403 (P2001-223403A)

をそれぞれ形成している。65は弾性体であり、例えば本実施の形態ではスパッタ法で形成した厚さ $1\mu m$ の $ZrO_2$ である。66は密着層であり、本実施の形態では例えば厚さ $5nm$ の $Ti$ からなる。67は第1の電極であり、本実施の形態では例えばスパッタ法により形成した膜厚 $50nm$ の $Pt$ である。68は配向制御層であり、本実施の形態では例えばスパッタ法により形成した厚さ $1.5nm$ の $Ti$ 薄膜である。69は強誘電体薄膜であり、例えば本実施の形態1では $Zr:Ti$ 比が $0.52:0.48$ のPZT薄膜からなる。70は第2の電極であり、例えば本実施の形態では厚さ $100nm$ の $Pt$ 薄膜からなる。71は保護層であり、本実施の形態では塗布で形成した厚さ $600nm$ の $SiO_2$ (SOG)である。保護層71は開口部を有し、配線73a,bがそれぞれ、例えばインジウムはんだからなる電極取出部72a,bを介してそれぞれ第2の電極70と第1の電極67に接続されている。74は電位差検出手段である。80は開口部であり、絶縁層63a、弾性体65、密着層66、第1の電極67、配向制御層68、強誘電体薄膜69、第2の電極70、保護層71を例えばイオンミーリングなどにより除去して形成している。

【0043】81は中空部であり、基板62の一部を除去して形成された空洞部である。83は片持ち梁部であり、本実施の形態では、絶縁層63a、弾性体65、密着層66、第1の電極67、配向制御層68、強誘電体薄膜69、第2の電極70、保護層71が中空部81の上に片端で支持されることで形成されている。

【0044】以上の構造の強誘電体薄膜素子について、その製造方法を以下説明する。

【0045】図7は本実施の形態1の強誘電体薄膜素子の製造方法を説明する図である。なお図7において、図6と同一物には同一番号を附記し説明を省略する。

【0046】(a)  $Si$ ウェハからなる基板62を例えば $1050^{\circ}C$ で $1\mu m$ 熱酸化し、その後LPCVD法により膜厚 $200nm$ の窒化シリコンを形成し絶縁層63a,bを形成する。絶縁層63a,bは基板62の両面にそれぞれ形成される。次にスパッタ法により $ZrO_2$ を $1\mu m$ 堆積し、弾性体65を形成する。次にスパッタ法により $Ti$ を $5nm$ 堆積し、密着層66を形成する。次にスパッタ法により $Pt$ を $50nm$ 堆積し、第1の電極67を形成する。次に例えばスパッタ法により室温で $Ti$ を $1.5nm$ 堆積し配向制御層68を形成する。次に、例えばスパッタ法により例えば基板温度 $600^{\circ}C$ で $Zr:Ti$ 比が $0.52:0.48$ のPZTを形成し、強誘電体薄膜69を形成する。なお、配向制御層68である $Ti$ は大気露出とPZT成膜前にスパッタ装置の反応炉内で酸素に触れることで酸化され、 $TiO_2$ となっている。最後にスパッタ法により $Pt$ を $100nm$ 堆積し、第2の電極70を形成する。

【0047】(b) 例えばレジストマスクを形成し、例えばArイオンミーリングにより第2の電極70、強誘電体薄膜69、配向制御層68をバターニングして第1の電極67を露出させる。その後、例えばレジストマスクを用い、例えばArイオンミーリングにより開口部80を形成する。

【0048】(d) 例えばスピン塗布によりSOG(Spin on glass)剤を塗布し、例えば $300^{\circ}C$ で30分間ペークして厚さ $800nm$ の $SiO_2$ により保護層71を形成した後、例えばレジストマスクを用いて例えばBHFなどにより保護層71をウェットエッチングして、開口部80の保護層71を除去して基板62を露出するとともに電極取出部72a,72bを形成する。

【0049】(e) 例えば水酸化カリウム水溶液による異方性エッチングにより $Si$ からなる基板62を異方性エッチングし、中空部81を形成し、片持ち梁83を形成する。一般に、水酸化カリウム水溶液による異方性エッチングは、長時間のエッチングでは酸化シリコンはゆっくりとエッチングされてしまうが、本実施の形態の絶縁体として、エッチング速度が極めて遅い窒化シリコンをさらに堆積しているため、絶縁層63a,bをエッチングマスクとすることが可能である。また、強誘電体材料は一般に酸・アルカリによりダメージを受けやすいため、本実施の形態では、全ての強誘電体薄膜が酸化膜もしくは保護層71に覆われ、基板62のエッチング時にエッチャントに接触しないようにしている。

【0050】(f) 電極取出部72a,72bにそれぞれ配線73a,73bを例えばインジウムにより接続を接続する。なお、配線73a,bは電位差検出手段74に接続されている。

【0051】以上のような製造方法で強誘電体薄膜素子を製造可能である。

【0052】次に図8を用いて本実施の形態1の強誘電体薄膜素子の動作原理について説明する。

【0053】なお、図8において図6と同一物には同一番号を附記し説明を省略する。

【0054】図8には本実施の形態1の強誘電体薄膜素子である加速度センサに対し、下向きの加速度がかかった場合を示している。この時、片持ち梁83は慣性力により図8の上向きに曲がるような力を受けることになる。この時、強誘電体薄膜69内部には下側に引張応力が、上側に圧縮応力が生じることとなる。その結果、圧電効果により第2の電極と第1の電極の間に電位差が生じる。この電位差を電位差検出手段74により検出する。

【0055】なお、本実施の形態の強誘電体薄膜素子では、強誘電体薄膜であるPZTの $Zr/(Zr+Ti)$ の比は $0.4\sim0.7$ の間の組成とすると電圧出力を得ることが可能であった。特にPZTの $Zr/(Zr+Ti)$ の比は $0.5\sim0.54$ の間の組成においては、大きい出力が得られた。

【0056】本実施の形態2のようなセンサとしての用途においては、圧電特性によるセンサとしての感度も重要な要素の一つである。PZTは $Zr/(Zr+Ti)$ 比が $0.52$ より大きくなると結晶構造がテトラゴナルからオルソロンピックに変化し、最も圧電定数が大きくなるのは、この $Zr/(Zr+Ti)$ 比が $0.52$ の境界付近であった。また、結晶構造がオルソロンピックである場合には最大の圧電定数が得られるのが

!(7) 001-223403 (P2001-223403A)

[111]軸方向であるのに対し、テトラゴナル構造の場合には[001]軸方向であった。またオルソロンピックの場合には結晶の等方性が強いのに対し、テトラゴナルの場合には結晶の異方性が強くなる傾向が見られた。このような観点から、本発明者らは実施の形態2のようなセンサ用途において最適な結晶構造として、等方的な材料特性を示すオルソロンピックが最適であることを見出した。このようなPZTの結晶性を得るには $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.52から0.7の間であるようにし、同時に配向性を(111)に揃えるためには、実施の形態1で述べたような素子構造とすることが有効であった。 $Zr/(Zr+Ti)$ 比は、本実施の形態では、等方的で且つ高い材料特性が得られる0.54をしている。また、特に、配向制御層をペロブスカイト材料にする場合にはその配向性を(111)とすることで、PZTもこの組成範囲内で最大の圧電定数が得られる(111)配向とすることが可能であった。また、ペロブスカイト以外の構造の材料を配向制御層とする場合には酸素八面体構造を格子内に有する結晶構造を用いることで、安定して(111)に強い配向を示すPZT結晶を得ることが可能であった。

【0057】以上、本実施の形態の強誘電体薄膜素子は、特に配向制御層により強誘電体薄膜の配向性を(111)に優先的に配向せしめ、同時に強誘電体薄膜であるPZTの $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.52から0.7の間であるようにして結晶構造をオルソロンピックとすることにより、生産再現安定性の良好な強誘電体薄膜素子を提供するものであり、産業に貢献すること大なるものである。

【0058】なお、本実施の形態では強誘電体薄膜素子の形状として片持ち梁構造について説明したが、慣性力によって歪みを生じる構造であれば、例えば両端支持梁や、開口部に形成した中空薄膜構造であっても、同様に機能することは言うまでもない。

【0059】(実施の形態3)以下、本発明の第3の実施の形態の強誘電体薄膜素子について説明する。

【0060】本実施の形態の強誘電体薄膜素子は圧電アクチュエータであるが、素子の構造、製造方法については実施の形態2と同様であるため、説明を省略する。

【0061】図9は本実施の形態3の圧電アクチュエータである。図9において50は電圧印加手段であり、配線73a,bを通じて第2の電極と第1の電極の間に電位差を生ぜしめる。

【0062】図9において第2の電極と第1の電極の間に電位差を生ぜしめ、強誘電体薄膜に電界を印可すると、圧電効果により強誘電体薄膜内部には応力が発生する。この時、電界方向によって強誘電体薄膜は圧縮・引張の応力を生ずるが、片持ち梁を構成する他の層に固定されているため、結果として片持ち梁は上下のいずれかに湾曲して応力を緩和しようとする。具体的には、本実施の形態3では片持ち梁の弾性的な中立点が強誘電体薄膜より下側にあるため、強誘電体薄膜に伸びようとする応力

が生じると片持ち梁は下へと湾曲する。逆に、強誘電体薄膜に縮もうとする応力が生じると片持ち梁は上へ湾曲することとなる。

【0063】このようなアクチュエータとして強誘電体薄膜素子を適用する場合には、大きな圧電定数が必要となるため、強誘電体薄膜は異方性の強い構造を有する方が特に特性が良好であることを本発明者らは発見した。すなわち、実施の形態2で述べたように、テトラゴナルの場合には結晶の異方性が強くなるため、PZT組成は $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.4から0.52の間であるようにし、特に本実施の形態3では0.5に設定した。またこの場合にも結晶の配向性を(100)に揃えるために、実施の形態1で述べたような素子構造とすることが有効であった。特に、配向制御層をペロブスカイト材料にする場合にはその配向性を(100)を有するようにすることで、PZTもこの組成範囲内で最大の圧電定数が得られる(100)配向を含む配向性とすることが可能であった。例えば実施の形態1のPLT配向制御を用いた場合には(111)と同等の(100)の強い配向を得ることが可能であった。

【0064】以上、本実施の形態3の強誘電体薄膜素子は、アクチュエータとして適用する場合に、特に強誘電体薄膜の組成を $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.4から0.52であるようにするとともに、強誘電体薄膜の配向として(100)を得るために、配向制御層としてペロブスカイト材料を用い、配向制御層の配向が(100)を有するようにすることで、高い駆動能力を有するアクチュエータを得られるものである。

【0065】なお、本実施の形態では強誘電体薄膜素子の形状として片持ち梁構造について説明したが、同様に変位を得やすい構造であれば、例えば両端支持梁や、開口部に形成した中空薄膜構造であっても、同様に機能することは言うまでもない。

【0066】

【発明の効果】以上、本発明の第1の発明の強誘電体薄膜及びその形成方法では、Pt第1の電極上に配向制御層として、比較的の低温の600°C前後でもPt上にペロブスカイトが得られる材料を配向制御層として用いることにより、ペロブスカイトPZTを安定して得ることが可能であった。また、PZTの配向性は配向制御層の配向性をそのまま継承するため、配向制御層の配向を制御することでPZTの配向性を決定することができる。

【0067】また、本発明の第2の発明の強誘電体薄膜及びその形成方法では、非ペロブスカイト配向制御層として、酸素八面体構造を有する材料を配向制御層として用いることにより、PZTを安定にペロブスカイト構造とするものである。

【0068】また、本発明の第3の発明の強誘電体薄膜及びその形成方法では、特に第2の発明の強誘電体薄膜及びその形成方法において、酸素八面体構造を有する酸化物薄膜からなる配向制御層の形成方法として、特に非

(8) 001-223403 (P2001-223403A)

酸化物（金属状態）でこれらの薄膜を形成した後に酸化処理を施すことで緻密な配向制御層を形成せしめ、強誘電体薄膜の良好な特性を安定に得ることを可能とするものである。

【0069】また、本発明の第4の発明の強誘電体薄膜素子においては、強誘電体薄膜素子として特に加速度センサなどのセンサとして適用する場合に最適な強誘電体薄膜素子構造を提供するものであり、特に配向制御層により強誘電体薄膜の配向性を(111)に優先的に配向せしめ、同時に強誘電体薄膜であるPZTのZr/(Zr+Ti)比が0.52から0.7の間であるようにして結晶構造をオルソロンピックとすることにより、生産再現安定性の良好な強誘電体薄膜素子を提供するものであり、産業に貢献すること大なるものである。

【0070】また、本発明の第5の発明の強誘電体薄膜素子においては、強誘電体薄膜素子として特にアクチュエータとして適用する場合に最適な強誘電体薄膜素子構造を提供するものであり、特に強誘電体薄膜であるPZTの組成をZr/(Zr+Ti)比が0.4から0.52であるようにして結晶構造をテトラゴナルにするとともに、強誘電体薄膜の配向として(100)を得るために、配向制御層としてペロブスカイト材料を用い、配向制御層の配向が(100)を有するようにして、高い駆動能力を有するアクチュエータを実現するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の強誘電体薄膜の基

#### 本構造を示す断面図

【図2】配向制御材料をPLTとした場合のPZTの結晶性説明図

【図3】配向制御材料をBSTとした場合のPZTの結晶性説明図

【図4】配向制御材料をTiO<sub>2</sub>とした場合のPZTの結晶性説明図

【図5】配向制御材料をZrO<sub>2</sub>とした場合のPZTの結晶性説明図

【図6】本発明の第2の実施の形態の強誘電体薄膜素子の基本構造を示す断面図

【図7】同実施の形態2の強誘電体薄膜素子の製造方法説明図

【図8】同実施の形態2の強誘電体薄膜素子の動作原理説明図

【図9】本発明の第3の実施の形態の強誘電体薄膜素子の基本構造を示す断面図

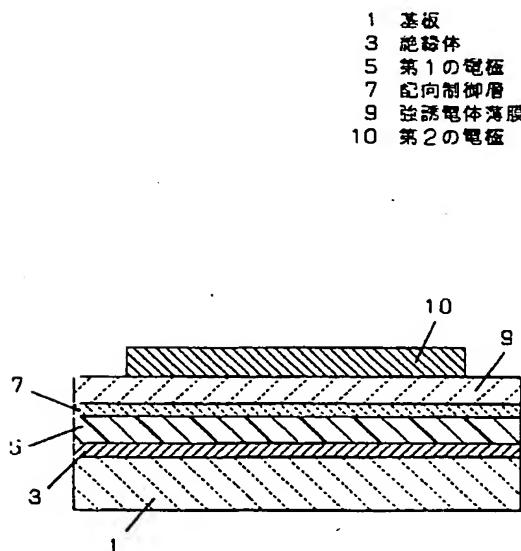
【図10】従来技術例の強誘電体薄膜素子の構成断面図

【図11】Pt直上へ形成したPZTの結晶性説明図

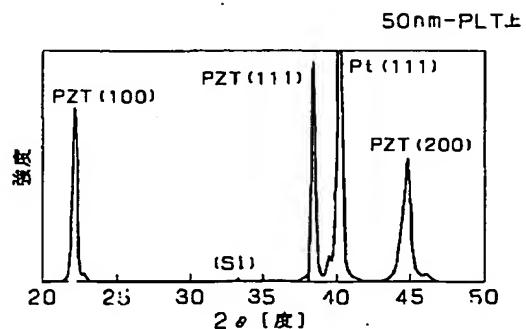
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 3 絶縁体
- 5 第1の電極
- 7 配向制御層
- 9 強誘電体薄膜
- 10 第2の電極

【図1】

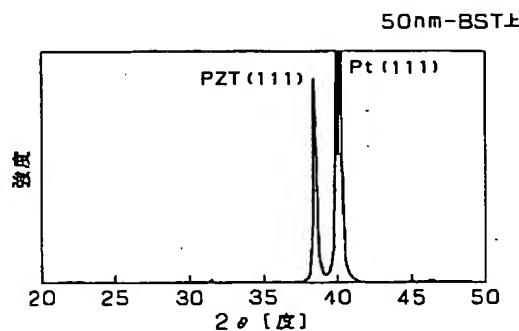


【図2】

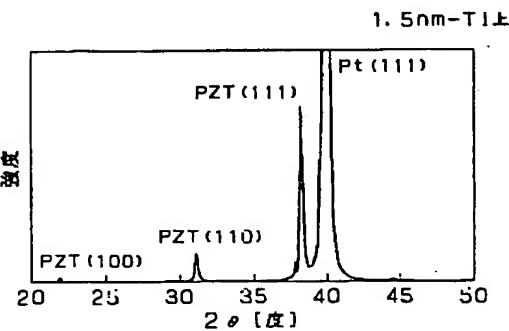


(9) 001-223403 (P2001-223403A)

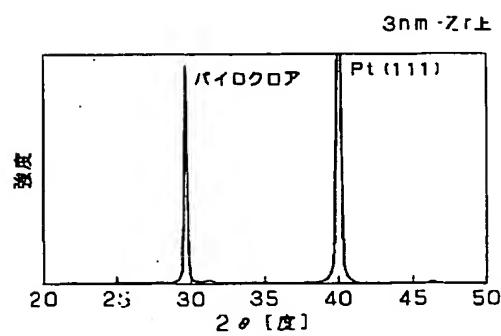
【図3】



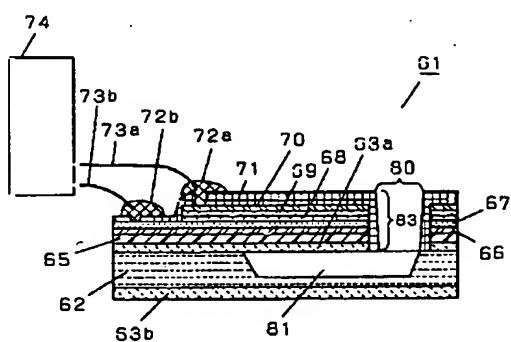
【図4】



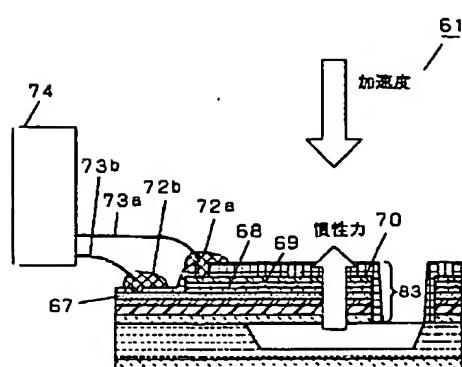
【図5】



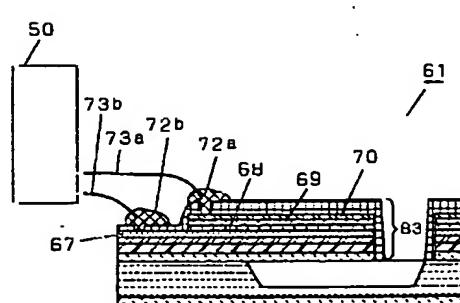
【図6】



【図8】

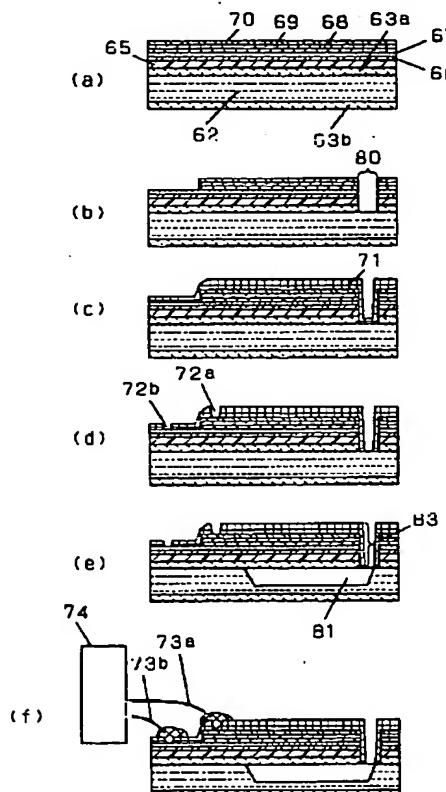


【図9】

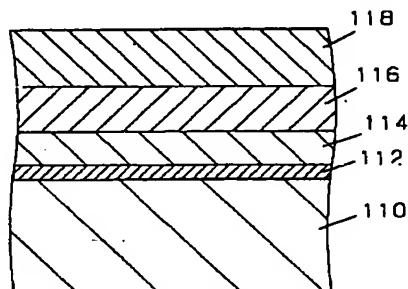


(10) 01-223403 (P2001-223403A)

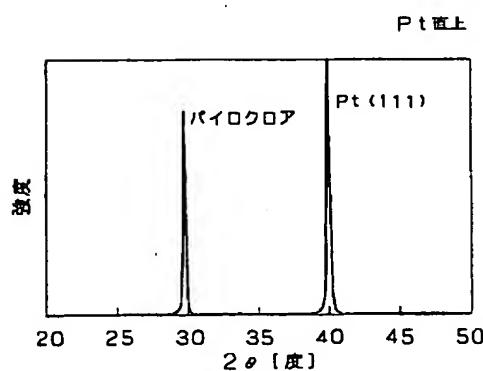
【図7】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 27/108  
21/8242  
29/84

識別記号

F I  
H 01 L 27/04  
27/10  
41/08

(参考)

C  
651  
Z

(11) 01-223403 (P2001-223403A)

41/08	41/18	101Z
41/18	41/22	A
41/24		
// C 2 3 C 14/08		

Fターム(参考) 4K029 AA06 BA50 BB02 BB07 BC00  
BD01 CA06 DC05 DC09  
4M112 AA02 BA10 CA23 DA03 DA04  
DA06 DA09 DA11 EA02 EA06  
EA07 EA11 EA12  
5F038 AC05 AC16 AC18  
5F058 BA20 BD01 BD05 BD18 BF12  
BG03 BJ04  
5F083 FR01 JA02 JA13 JA14 JA15  
JA38 JA39 PR12 PR22